

WEST

Generate Collection

L9: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jun 2, 1999

PUB-NO: JP411147716A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11147716 A

TITLE: BARIUM TITANATE POWDER, CERAMIC COMPOSITION BY USING THE SAME AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR BY USING THE SAME

PUBN-DATE: June 2, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KITA, HIROYUKI

OKANO, KAZUYUKI

NISHIMURA, TSUTOMU

OMURA, HIDEAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

APPL-NO: JP09316769

APPL-DATE: November 18, 1997

INT-CL (IPC): C01 G 23/00; C04 B 35/46; H01 G 4/12

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a barium titanate powder having improved reduction resistance, sintering properties and dielectric constant by coating the surface of barium titanate particles having a specific average particle diameter with titanium oxide.

SOLUTION: This barium titanate powder coated with titanium oxide is obtained by adding barium titanate particles having 0.1-1

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-147716

(43)公開日 平成11年(1999)6月2日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 1 G 23/00

C 0 1 G 23/00

C

C 0 4 B 35/46

H 0 1 G 4/12

3 4 9

H 0 1 G 4/12

3 4 9

C 0 4 B 35/46

D

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-316769

(22)出願日

平成9年(1997)11月18日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 喜多 弘行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 岡野 和之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 西村 勉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

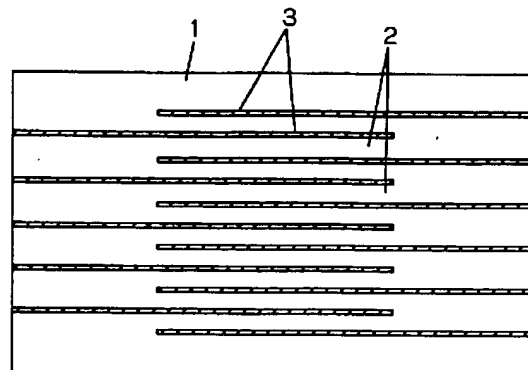
(54)【発明の名称】 チタン酸バリウム粉体およびそれを用いた磁器組成物およびそれを用いた積層セラミックコンデンサ

(57)【要約】

【課題】 耐還元性の高いチタン酸バリウム粉体の焼結性の低さを他特性を損なうことなく補ったチタン酸バリウム粉体、またその粉体を利用して誘電率を高めた耐還元性磁器組成物、およびその磁器組成物を利用して静電容量を高めた積層セラミックコンデンサを実現すること。

【解決手段】 チタン酸バリウム粉体粒子に酸化チタン被膜を形成する。このときチタンのアルコキシドを利用した液相プロセスを用いるので、添加されたチタンの分散性が高く、粉体酸化チタン添加時に問題となるチタンの偏在の問題を解決した。

- 1 誘電体層（無効層）
- 2 誘電体層（有効層）
- 3 内部電極層



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、 Ba/Ti (モル比)が $0.997 \sim 1.003$ のチタン酸バリウム粒子表面を、前記チタン酸バリウム1モルに対して $0.0001 \sim 0.1$ モルの酸化チタンで被覆したことを特徴とするチタン被覆チタン酸バリウム粉体。

【請求項2】 平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、 Ba/Ti (モル比)が $0.997 \sim 1.003$ のチタン酸バリウム粒子に、前記チタン酸バリウム1モルに対して有機溶媒に溶解させたチタンのアルコキシドをチタン原子換算にして $0.0001 \sim 0.1$ モルだけ加え、混合し、有機溶媒を乾燥させた後得られるチタン被覆チタン酸バリウム粉体。

【請求項3】 請求項2に記載のチタン被覆チタン酸バリウムを $500^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で熱処理して得られるチタン被覆チタン酸バリウム。

【請求項4】 主原料粉体として請求項1または請求項2または請求項3に記載のチタン被覆チタン酸バリウム粉体を、また微量添加物成分のひとつとして少なくとも酸化マグネシウムを含有し、チタン酸バリウム100モルに対して酸化マグネシウムの量が $0.1 \sim 3$ モルであることを特徴とする耐還元性磁器組成物。

【請求項5】 請求項4に記載の耐還元性磁器組成物を誘電体層として利用する単金属内部電極型積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン酸バリウム粉体、およびチタン酸バリウム粉体を主原料とする耐還元性磁器組成物、ならびにチタン酸バリウムを主原料とする単金属内部電極型積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】ニッケル内部電極型積層セラミックコンデンサ製造の焼成工程は還元雰囲気中でおこなわれる。これは、焼成による内部電極の酸化を防ぐためである。このとき誘電体層の絶縁抵抗が還元によって低下しすぎては問題となる。誘電体層の絶縁抵抗を維持する方法のひとつとして、マンガンを添加することが知られているが、この添加量が多いと経時安定性が悪くなる。この添加量を微小にするために、誘電体層の主原料であるチタン酸バリウム粉体として耐還元性の高い粉体を使用する方法がある。具体的には、結晶性の高さ、 Ba/Ti (モル比)の高さが耐還元性に寄与する。しかしこのような耐還元性の高いチタン酸バリウム粉体は焼結性が悪く、緻密に焼結させるためには、より多くの焼結助剤に頼ることになる。焼結助剤としては二酸化けい素やけい酸塩が広く用いられているが、このとき、誘電率の低下、絶縁抵抗の低下が発生する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】チタン酸バリウム粉体は耐還元性が高いほど焼結性が低く、粒成長させずに緻密な磁器を得るためにはより多くの二酸化けい素やけい酸塩が必要となる。しかし、二酸化けい素やけい酸塩は焼結性以外の特性については有害な効果を示す。このため、二酸化けい素やけい酸塩が少なくても十分な焼結を得ることが課題となる。酸化チタンを二酸化けい素やけい酸塩の代替物として利用するには、チタンの分散性が課題となる。単に酸化チタン粉体として添加したのでは、チタンの偏在が起こり、焼成時にチタン酸バリウム粒子の異常粒成長や局所的な絶縁抵抗の劣化が課題となる。これは、チタン酸バリウムをあまり粒成長させないことを特徴とする材料系、例えば静電容量の温度特性がX7RやBを満たす積層セラミックコンデンサ用の材料系では欠点となる。

【0004】近年要望が高い温度特性、バイアス特性が良好で、かつ安価であるニッケル内部電極型積層セラミックコンデンサは、焼成時に主原料であるチタン酸バリウム粒子がほとんど粒成長しないことを特徴としており、このため、前記理由により焼結助剤として酸化チタン粉体は使用されておらず、二酸化けい素やけい酸塩が重量で数パーセント添加されている。この二酸化けい素やけい酸塩添加量が多くなるほど、誘電率と絶縁抵抗の低下がおこる。近年、より大容量のコンデンサが求められており、このため誘電率を高くすることが要求されている。もし異常粒成長や局所的な絶縁抵抗の低下を防ぐことができるなら、酸化チタン添加は、二酸化けい素やけい酸塩添加ほど特性に悪影響を与えない焼結助剤となりうる。そしてこの利用により従来よりも誘電率の高い材料を得ることができ、近年の大容量コンデンサの要望に寄与することができる。

【0005】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明は、チタン酸バリウム粒子の表面を酸化チタンで被覆したチタン被覆チタン酸バリウム粉体を提供する。

【0006】また、前記チタン被覆チタン酸バリウムを利用する耐還元性磁器組成物を提供する。

【0007】さらに、上記耐還元性磁器組成物を誘電体層として利用した単金属内部電極型積層セラミックコンデンサを提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

【0009】(実施の形態1)本発明のチタン被覆チタン酸バリウム粉体について説明する。

【0010】本発明のチタン被覆チタン酸バリウム粉体は、チタン酸バリウム粉体粒子に酸化チタンの被膜を施したものである。このとき被覆されるチタン酸バリウムの平均粒径としては $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のものをを用いる。

0.1 μm 以下であると、凝集等の問題で粉体としての取扱いが困難となる。また、焼結体の誘電率が低くなる。1 μm 以上であると、十分な焼結が得られなくなる。またBa/Ti (モル比)は0.997~1.003のものをを用いる。0.997以下では、粒成長しやすく、耐還元性が低下する。また1.003以上では焼結性が低下してしまう。また、結晶性については、目的とする耐還元性磁器組成物の特性に応じて選択することができる。例えば、温度特性の平坦な磁器を得る場合には、水熱合成法により作製されたチタン酸バリウム粉体

【0011】次にこのチタン酸バリウムに対して酸化チタンの被膜を形成するプロセスを説明する。まずチタンのアルコキシドを有機溶媒に溶解させておく。このアルコキシドは、被膜形成プロセスの条件に応じて、自由に選択することができる。次にこの溶液を前記チタン酸バリウム粉体と混合する。このときアルコキシドは分解さ

【0012】酸化チタン被膜とチタン酸バリウムとの結合を強化するためには熱処理を施せばよい。このときの温度は500℃~1200℃、好ましくは700℃~1100℃とする。500℃以下であると、熱処理の効果がなく、1200℃以上であると、チタン酸バリウム粒子同士がかなり焼結してしまい、細かな粉体が得られない。以上の要件を満たしたチタン被覆チタン酸バリウム粉体は焼結性と結晶粒内部の耐還元性を兼ね備えることができる。

【0013】(実施の形態2)本発明の耐還元性磁器組成物について説明する。

【0014】誘電体磁器の主原料として、実施の形態1で述べたチタン被膜チタン酸バリウムを用意する。これに酸化マグネシウム、あるいは炭酸マグネシウム、もしくは水酸化マグネシウム等のマグネシウム含有物を混合する。配合はチタン酸バリウム100モルに対してマグネシウム原子換算で0.1~3モルとする。0.1モル以下では磁器の結晶粒界の絶縁抵抗が低くなってしま

り従来量より少なくて済む。この他に磁器全体の絶縁抵抗を高めるためにマンガンを添加しても良い。また、チタン酸バリウムの粒成長を抑えるために希土類やカルシウムを添加しても良い。以上の原料粉体の混合粉体が誘電体磁器の原料粉体となる。この後、この原料粉体を円板状に成形して、酸素分圧 10^{-7} ~ 10^{-12} 気圧の還元雰囲気下、1100~1350℃、好ましくは1200℃~1325℃で焼成する。酸素分圧が 10^{-7} 気圧以上であると、本発明品が有する耐還元性の利点

【0015】なお、上記説明ではチタン酸バリウム粉体にチタン被膜を形成した粉体を用意してから、マグネシウムなど他の添加物と混合する実施の形態を示したが、チタン被膜の形成時期はこれに限るものではない。主原料であるチタン酸バリウム粉体とマグネシウムなどの添加物を混合してしまってから、あるいは混合と同時にチタン被膜を形成しても、本発明の効果が得られる。

【0016】(実施の形態3)本発明の卑金属内部電極型積層セラミックコンデンサの作製方法について概説する。原料粉体の混合粉体の作製までは実施の形態2と同一である。続いて、前記混合粉体と有機バインダーからなるシートを作製する。一方で、卑金属粉体と有機バインダーからなるシートも作製しておく。この2種のシートを交互に積層し、図1のような断面構造をもつようにする。次に適当な雰囲気、温度の熱処理により、この構造体中の有機バインダーを除去する。続いて実施の形態2と同様の条件で焼成する。その後、図1における両端部分に外部電極を取り付ける。

【0017】このように作製された積層セラミックコンデンサは、従来品に比べて、二酸化けい素やけい酸塩が少なくても緻密に焼結するので、誘電率が高くなる。

【0018】なお、上記説明ではまず実施の形態2において説明したチタン被覆を施したチタン酸バリウム粉体を用意してから、後の製造工程に入る方法を示したが、チタン被覆を施す時期についてはこの限りではない。原料の混合時や、あるいは原料と有機バインダーとの混合工程時にチタン被覆をほどこしても本発明の効果が得られる。

【0019】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を詳しく説明する。

【0020】(実施例1)以下の液体を混合する。

【0021】チタニウムテトライソプロポキシド (関東化学製) : 1.42g

酢酸ブチル (関東化学製) : 98.5g

なおチタニウムテトライソプロポキシドは空気中で分解

してしまうので、混合は窒素雰囲気中でおこなう。以上で0.005モルのチタン原子を含む溶液約100gができる。

【0022】また、平均粒径が0.5 μ m、Ba/Ti(モル比)が1.000で、水熱合成法により作製されたチタン酸バリウム(堺化学工業株式会社製BT-05)を

チタン酸バリウム:117g

酢酸ブチル170g

で混合しておく。

【0023】このチタン酸バリウム粉体と酢酸ブチルの混合物に、上記で作成しておいたチタニウムテトライソプロポキシドの酢酸ブチル溶液を30g追加する。これにより、チタン酸バリウム1モルに対して、0.003モルのチタン原子が追加されたことになる。以上の混合物を直径5mmの安定化ジルコニア製ボール200gと共に直径10cm、容積500mlのポリボットに入れ、毎分100回転で1時間混合した。その後ジルコニア製ボールをふるいで除き、さらに乾燥器で200℃5時間乾燥し、酢酸ブチルを完全に揮発させた。続いて、900℃で4時間熱処理をおこなった。昇降温は毎時200℃/時とした。

【0024】以上により酸化チタンで被覆されたチタン酸バリウム粉体を得た。

(実施例2)A、B、C、D4通りの秤量を下記のようにおこなった。

【0025】混合粉体Aの秤量

上記実施例1により処理されたチタン酸バリウム:100g

MgO:0.115g

CaCO₃:0.573g

SiO₂:0.172g

混合粉体Bの秤量

通常のチタン酸バリウム(Ba/Ti比1.000):100g

TiO₂:0.103g

MgO:0.115g

CaCO₃:0.573g

SiO₂:0.172g

混合粉体Cの秤量

通常のチタン酸バリウム(Ba/Ti比1.000):100g

MgO:0.115g

CaCO₃:0.573g

SiO₂:0.172g

混合粉体Dの秤量

通常のチタン酸バリウム(Ba/Ti比0.997):100g

MgO:0.115g

CaCO₃:0.573g

SiO₂:0.172g

以上A、B、C、Dの秤量した誘電体材料それぞれについて、直径5mmの安定化ジルコニア製ボール200gと蒸留水200mlと共に500mlで直径10cmのポリボットに入れ、毎分100回転で20時間回転混合した。その後、ジルコニア製ボールを取り除き、混合物をステンレス製容器に入れ、200℃で約15時間保持し乾燥して、混合粉体を得た。

【0026】この混合粉体A、B、Dは原子の比という意味ではまったく同一の秤量となる。相違点は、余剰のチタン原子が、Aはチタン酸バリウム粉体表面に、Bは最初から独立した粉体として、Dはチタン酸バリウム粉体粒内に均等に存在している点である。またCは余剰のチタンが存在しない状態である。

【0027】この混合粉体にバインダーとしてセラモP B15(第一工業製薬製)を純水で2倍希釈したものを約10ml加え、ライカイ機で10分間混合し、その後32メッシュのナイロン製のふるいを通して造粒粉とした。次に造粒粉を直径13mmの金型に詰め、プレスした。プレス加重は1トンとした。次にこの成形体の脱バインダーをおこなった。脱バインダー条件は700℃で2時間(昇降温100℃/時)空気中とした。次に焼成は箱型の雰囲気電気炉を用い1325℃で6時間(昇降温200℃/時)行った。焼成雰囲気は、キャリアガスとして窒素ガスを1分間に5リットル流し、酸素分圧が10⁻⁹気圧になるように10%グリーンガス(水素を10%含有する窒素ガス)の流量を制御して調節した。ちなみに酸素ガスを特に流さなくても、酸素分圧が存在するのは、キャリアガスおよびグリーンガス中に微量酸素が不純物として存在するからである。続いて、得られた焼結体表面にクロムを下地にして金を蒸着した後、円筒曲面を紙やすり(粗さ#320)で研磨し、円形の対向電極のみを残した。このようにして準備した単層コンデンサの、誘電率、誘電損失、絶縁抵抗、温度特性を測定した。誘電率及び誘電損失はLCRメータ(ヒューレットパッカード社製)を用い、1kHz、1V、室温で測定した。絶縁抵抗は絶縁抵抗計(ヒューレットパッカード社製)を用いて測定した。さらに誘電率の温度変化は-55℃から+130℃まで測定した。また、焼結体の直径をノギスで測定し、焼結収縮率を測定した。それらをあわせて(表1)に示した。誘電率については室温の値のみ記してあるが、A、B、C、Dともに静電容量の温度特性X7RおよびBを満足するものである。

【0028】

【表1】

	空温誘電率 (真空比)	誘電損失 (%)	CR積 ($\Omega \cdot F$)	焼成収縮 (%)
A (発明品)	3670	0.82	1700	15
B (比較品)	3650	1.18	100	15
C (比較品)	3260	0.84	400	13
D (比較品)	3500	1.01	500	15

【0029】(表1)より明らかなように、本発明のチタン被覆チタン酸バリウムを使用した磁器組成物は、誘電率、誘電損失、CR積(静電容量と絶縁抵抗の積)、焼結性すべての面で、通常のチタン酸バリウム使用の場合より優れていることがわかる。特にAとBとDの三種の磁器は、バリウム原子とチタン原子の比については同一であり、その物理的、化学的構造が異なるのみである。このことから、チタン酸バリウムにチタンが被覆されている本発明特有の構造をもつチタン酸バリウム粉体が、それを用いた磁器の特性に寄与しているといえる。

【0030】(実施例3)次に実施例2と同様の誘電体材料組成A、B、C、Dを用い、ニッケル内部電極型積層セラミックコンデンサの作製を行った。以下に作製方法について詳しく述べる。原料混合粉体としては実施例2と同じようにして準備したものを用いた。それらは無機成分とし、有機バインダーとしてポリビニルブチラール樹脂、可塑剤としてDBP(ジブチルフタレート)、溶剤として、1,1,1-トリクロロエタン、酢酸ブチルを加え、ボールミルにて混合スラリーを調製した。なお、スラリー化の条件は、無機成分100gに対して、ポリビニルブチラール樹脂8g、DBP4g、1,1,1-トリクロロエタン50g、酢酸ブチル35gとした。このようにして調製したスラリーを真空脱泡の後ドクターブレード法によりフィルム状に造膜しグリーンシートを作製した。ブレードのギャップは200 μ mとした。乾燥後のグリーンシートの厚みは約35 μ mであった。次に内部電極用卑金属ペーストとしては、市販のニッケルペースト(住友金属鉱山製)を用いた。次に上記ニッケルペーストを用いてグリーンシート上に所望のパターンをスクリーン印刷(印刷乾燥後約5 μ m)した。このようにして得られた電極パターン形成済みグリーンシートを、内部電極パターンが対向するように11枚重ね合わせ(すなわち、有効層は10層)、熱圧着して一体化した。そしてさらに3.8mm \times 1.9mmの寸法に切断して未焼結積層体を準備した。この未焼結積層体の厚みは約1mmとなるように有効層の両側に各300 μ mの無効層を設けた。図1にその断面図を示す。図1において、1は誘電体層(無効層)、2は誘電体層(有効層)、3は内部電極層を示している。次に、この未焼結積層体の脱バインダーを行なう。脱バインダーには箱型の電気炉を使用し、窒素中で行なった。昇温速度は15 $^{\circ}$ C/時、最高温度400 $^{\circ}$ Cで2時間保持した後、*

*100 $^{\circ}$ C/時で降温した。なお、脱バインダーの目的は有機バインダーの除去にあり、それらが十分に除去できるのであればこの方法に限るものではない。このようにして準備された脱バインダー済み試料を焼成した。焼成温度及び焼成雰囲気は実施例2と同じ条件で行った。続いて、焼成によって得られた焼結体の端面に、外部電極として市販の900 $^{\circ}$ C窒素雰囲気焼成用銅ペーストを塗布し、連続ベルト炉によって焼き付けをおこない、特性評価用試料とした。評価結果を(表2)に示した。

【0031】

【表2】

	空温誘電率 (真空比)	誘電損失 (%)	CR積 ($\Omega \cdot F$)
A (発明品)	3900	2.40	2000
B (比較品)	3880	3.08	300
C (比較品)	3510	2.41	600
D (比較品)	3820	2.97	600

【0032】(表2)より明らかなように、実施例2の磁器組成物の場合と同様に、積層セラミックコンデンサの場合でも、チタン被覆チタン酸バリウムを使用した場合が、誘電率、誘電損失、CR積(静電容量と絶縁抵抗の積)すべての面で優れていることがわかる。

【0033】なお上記実施例では積層セラミックコンデンサの内部電極としてニッケルを利用したが、銅、あるいはニッケルと銅を主成分とする合金を利用することもできる。

【0034】

【発明の効果】本発明の誘電体磁器組成物および積層セラミックコンデンサは、耐還元性と焼結性と高い誘電率を両立させる方法を提供した。この方法は、焼成雰囲気が還元雰囲気下で、チタン酸バリウムをあまり粒成長させてはならず、しかも高い誘電率が要求される温度特性X7RやBなどのニッケル内部電極型積層セラミックコンデンサとして特に有効である。

【図面の簡単な説明】

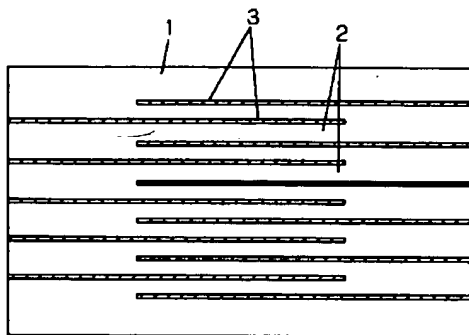
【図1】本発明の実施例の積層体の断面図

【符号の説明】

- 1 誘電体層(無効層)
- 2 誘電体層(有効層)
- 3 内部電極層

【図1】

- 1 誘電体層（無効層）
- 2 誘電体層（有効層）
- 3 内部電極層



フロントページの続き

(72)発明者 大村 秀明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内